

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217572
(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.CI. H01M 4/02
C01G 53/00
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-303273 (71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.2002 (72)Inventor : KWON HO-JIN
SUH JUN-WON
KIM KYUNGHO
SUN HEE-YOUNG

(30)Priority

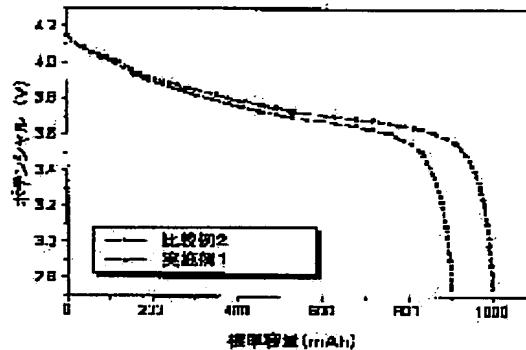
Priority number : 2002 200204292 Priority date : 24.01.2002 Priority country : KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a lithium secondary battery that has a high capacity.

SOLUTION: The positive electrode active material for a lithium secondary battery contains in its positive electrode active material a lithiated (lithium oxide) insertion compound and an additive compound such as $MMn_{2-x}Ni_xO_4$ (wherein, M is Li or Na, and x is 0.1–0.9). The additive compound has a change voltage of 4.0–4.6 V when 5–50% of the total quantity of the insertion element out of the insertion element-contained oxides is separated at the time of charging. It is desirable that the mixed ratio of the lithium oxide insertion compound and the additive compound is 99.99–70 wt.%: 0.01–30 wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-217572

(P2003-217572A)

(43)公開日 平成15年7月31日 (2003.7.31)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/02

C 01 G 53/00

H 01 M 4/58

10/40

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

H 01 M 4/02

C 4 G 0 4 8

C 01 G 53/00

A 5 H 0 2 9

H 01 M 4/58

5 H 0 5 0

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願2002-303273(P2002-303273)

(22)出願日

平成14年10月17日 (2002. 10. 17)

(31)優先権主張番号

2 0 0 2 - 0 0 4 2 9 2

(32)優先日

平成14年1月24日 (2002. 1. 24)

(33)優先権主張国

韓国 (KR)

(71)出願人

590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞

575番地

(72)発明者

權 鎭眞

大韓民国忠清南道天安市新富洞 (番地なし) 東亞テゾアパート101-1102号

(72)発明者

ショ ジュンウォン

大韓民国忠清南道天安市雙龍洞 (番地なし) 住公アパート201-402号

(74)代理人

100095957

弁理士 龜谷 美明 (外1名)

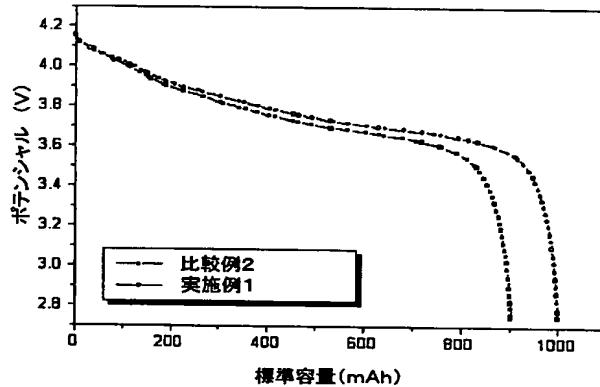
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質

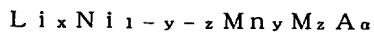
(57)【要約】

【課題】 高容量のリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、正極活物質にリチエイテッド挿入化合物及び、 $M_{2-x}Ni_xO_4$ (M はLiまたはNaであり、 x は0.1～0.9である)などの添加剤化合物を含む。添加剤化合物は、充電時挿入元素含有酸化物のうち挿入元素全量の5～50%が離脱する時に、4.0～4.6Vの充電電圧を有する。リチエイテッド挿入化合物と添加剤化合物の混合比率は9.9～7.0重量% : 0.01～3.0重量%が望ましい。



[化学式11]



[化学式12]



(上記式で, $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ であり, MはAl, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり, AはO, F, S, 及びPからなる群より選択される元素であり, XはF, S, またはPである。)

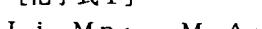
[請求項3] 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.99~70重量%:0.01~30重量%であることを特徴とする, 請求項1, または2のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項4] 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.99~80重量%:0.01~20重量%であることを特徴とする, 請求項1, または2のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

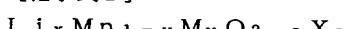
[請求項5] 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.9~90重量%:0.1~10重量%であることを特徴とする, 請求項1, または2のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項6] 前記リチエイテッド挿入化合物は下記の化学式1~12の化合物から選択される化合物またはその表面処理された化合物であることを特徴とする, 請求項1, 2, 3, 4, または5のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

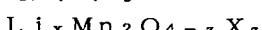
[化学式1]



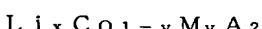
[化学式2]



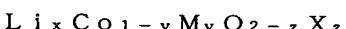
[化学式3]



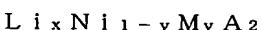
[化学式4]



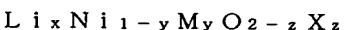
[化学式5]



[化学式6]



[化学式7]



[化学式8]



[化学式9]



[化学式10]



[請求項9] 前記リチエイテッド挿入化合物、及び、放電時一つ以上の挿入元素含有酸化物のうち全挿入元素量の5~50%が離脱する時の電圧である放電電圧が4.0~5.0Vを有する一つ以上の挿入元素含有酸化物を含む添加剤化合物を含むことを特徴とする、リチウム二次電池用正極活物質。

[請求項10] 前記添加剤化合物はMMn_{2-x}Ni_xO₄ (MはLiまたはNaであり, xは0.1~0.9である) 化合物であることを特徴とする、請求項9に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

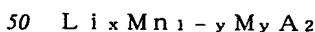
[請求項11] 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.99~70重量%:0.01~30重量%であることを特徴とする、請求項9, または10のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項12] 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.99~80重量%:0.01~20重量%であることを特徴とする、請求項9, または10のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

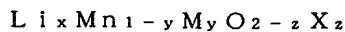
[請求項13] 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.9~90重量%:0.1~10重量%であることを特徴とする、請求項9, または10のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項14] 前記リチエイテッド挿入化合物は下記の化学式1~12の化合物から選択される化合物またはその表面処理された化合物であることを特徴とする、請求項9, 10, 11, 12, または13のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

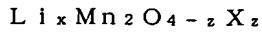
[化学式1]



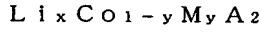
[化学式 2]



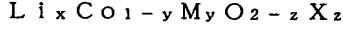
[化学式 3]



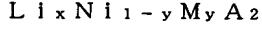
[化学式 4]



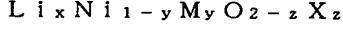
[化学式 5]



[化学式 6]



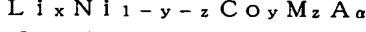
[化学式 7]



[化学式 8]



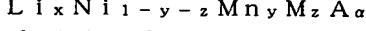
[化学式 9]



[化学式 10]



[化学式 11]



[化学式 12]



(上記式で、 $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、MはAl, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、AはO, F, S, 及びPからなる群より選択される元素であり、XはF, S, またはPである。)

【請求項 15】 前記表面処理された化合物は金属酸化物シェルを有する化合物であることを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 16】 前記金属酸化物シェルはMg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, 及びこれらの混合物からなる群より選択される金属を含むことを特徴とする、請求項 15 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 17】 リチエイテッド挿入化合物、及び、放電時 2 つの放電プラトーを有する一つ以上の挿入元素含有酸化物を含む添加剤化合物を含むことを特徴とする、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 18】 前記添加剤化合物はMMn_{2-x}Ni_xO₄ (MはLi またはNa であり、xは0.1~0.9である) 化合物であることを特徴とする、請求項 17 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 19】 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.9~70重量% : 0.01~30重量%であることを特徴とする、請求項 17, または 18 のうちのいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

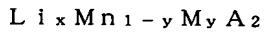
【請求項 20】 前記リチエイテッド挿入化合物と前記

添加剤化合物の混合比率は99.9~80重量% : 0.01~20重量%であることを特徴とする、請求項 17, または 18 のうちのいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

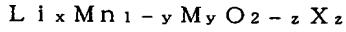
【請求項 21】 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は99.9~90重量% : 0.1~10重量%であることを特徴とする、請求項 17, または 18 のうちのいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10 【請求項 22】 前記リチエイテッド挿入化合物は下記の化学式 1~12 の化合物から選択される化合物またはその表面処理された化合物であることを特徴とする、請求項 17, 18, 19, 20, または 21 のうちのいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[化学式 1]



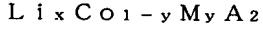
[化学式 2]



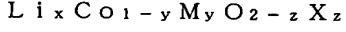
[化学式 3]

20 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_{4-z} \text{X}_z$

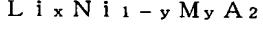
[化学式 4]



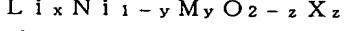
[化学式 5]



[化学式 6]



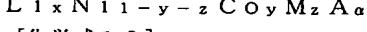
[化学式 7]



[化学式 8]

30 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_{2-z} \text{X}_z$

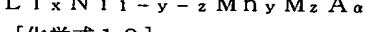
[化学式 9]



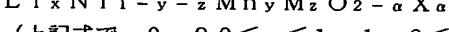
[化学式 10]



[化学式 11]



[化学式 12]



(上記式で、 $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$,

40 $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、MはAl, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、AはO, F, S, 及びPからなる群より選択される元素であり、XはF, S, またはPである。)

【請求項 23】 前記表面処理された化合物は金属酸化物シェルを有する化合物であることを特徴とする、請求項 22 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 24】 前記金属酸化物シェルはMg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, 及びこれらの混合物からなる群

より選択される金属を含むことを特徴とする、請求項23に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項25】 リチエイテッド挿入化合物、及び、挿入元素原料物質、マンガン原料物質、及びニッケル原料物質を混合して、この混合物を熱処理する工程で製造された一つ以上の挿入元素含有酸化物を含む添加剤化合物を含むことを特徴とする、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項26】 前記添加剤化合物は $M M n_{2-x} N i_x O_4$ (M は $L i$ または $N a$ であり、 x は $0.1 \sim 0.9$ である) 化合物であることを特徴とする、請求項25に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項27】 前記熱処理は $600 \sim 1000$ ℃で実施されたものであることを特徴とする、請求項25、または26のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

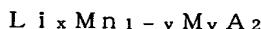
【請求項28】 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は $9.99 \sim 7.0$ 重量% : $0.01 \sim 3.0$ 重量%であることを特徴とする、請求項25、26、または27のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項29】 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は $9.99 \sim 8.0$ 重量% : $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることを特徴とする、請求項25、26、または27のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

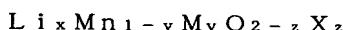
【請求項30】 前記リチエイテッド挿入化合物と前記添加剤化合物の混合比率は $9.9 \sim 9.0$ 重量% : $0.1 \sim 1.0$ 重量%であることを特徴とする、請求項25、26、または27のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項31】 前記リチエイテッド挿入化合物は下記の化学式1～12の化合物から選択される化合物またはその表面処理された化合物であることを特徴とする、請求項25、26、27、28、29、または30のうちのいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

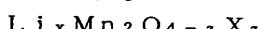
【化学式1】



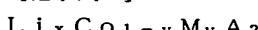
【化学式2】



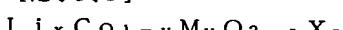
【化学式3】



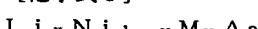
【化学式4】



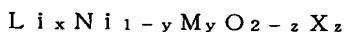
【化学式5】



【化学式6】



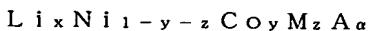
【化学式7】



【化学式8】



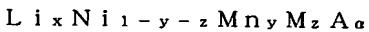
【化学式9】



【化学式10】



【化学式11】



【化学式12】



(上記式で、 $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、 M は $A l$, $N i$, $C o$, $M n$, $C r$, $F e$, $M g$, $S r$, V , 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、 A は O , F , S , 及び P からなる群より選択される元素であり、 X は F , S , または P である。)

【請求項32】 前記表面処理された化合物は金属酸化物シェルを有する化合物であることを特徴とする、請求項31に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項33】 前記金属酸化物シェルは $M g$, $A l$, $C o$, K , $N a$, $C a$, $S i$, $T i$, V , $S n$, $G e$, $G a$, B , $A s$, $Z r$, 及びこれらの混合物からなる群より選択される金属を含むことを特徴とする、請求項32に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質に関し、より詳しくは、高容量を示すリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近のリチウム2次電池の開発動向を見てみると、携帯電話の機能が次第に多様化しながら高容量電池の開発が要求されてきている。特に、まもなく商品化されるIMT2000サービスに対応するために、高容量電池開発に対する要求はさらに高まっている。それに対応をするため、各電池企業は開発にしのぎを削っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 電池の容量を増加させるためには、高容量正極活物質の開発または電池内での正極活物質の含量を増加させなければならない。

【0004】 高容量正極活物質としては $L i C o O_2$ が主に用いられているが、値段が高いため、より安い物質に関する研究が進められている。その中の一つが $L i C o O_2$ より放電容量が $20 \sim 30\%$ 大きな $N i$ -系列の、 $L i N i_x C o_y O_2$ ($x = 0.1 \sim 0.99$ あり、 y は $0.01 \sim 0.9$)、または $L i N i_x M n_y O_2$ ($x = 0.1 \sim 0.99$ あり、 y は $0.01 \sim 0.9$)などの活物質を開発する方法である。また、他

7
の方法としては、V, Fe等のナノコンポジット(nano composite)化合物を開発して、活物質重量当りのエネルギー密度(Wh/Kg)を増加させる方法がある。

【0005】電池内で正極活物質の含量を増加させるためには、セパレータを薄膜として使用するか、角形電池の場合には外装缶の厚さを最大限に薄くして内部体積を大きくし、活物質の使用量(lading)を大きくして高容量化に至る試み、最後に正極及び負極極板の合剤の密度を大きくして同一体積での容量(Wh/Liter)を大きくしようとする試みなどがある。しかし、いまだ満足する水準の高容量電池が開発されていないのが実情である。

【0006】本発明は、上述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、高容量のリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の一形態によると、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチエイテッド挿入化合物と、添加剤化合物を含む。この添加剤化合物は、充電時一つ以上の挿入元素含有酸化物の挿入元素全量のうち5～50%が離脱する時の電圧である充電電圧が4.0～4.6Vである一つ以上の挿入元素含有酸化物を含む。

【0008】本発明の他の形態によると、挿入元素含有酸化物は放電時挿入元素含有酸化物の挿入元素全量のうち5～50%が離脱する時の電圧である放電電圧が4.0～5.0Vを有する。

【0009】本発明の他の形態によると、アルカリ金属含有酸化物は4～5Vの電圧範囲で放電時2つの放電プラトー(plateau)を有する(つまり、2段放電する)化合物であってもよい。

【0010】本発明の他の形態によると、挿入元素含有酸化物は挿入元素原料、マンガン原料及びニッケル原料を混合し、この混合物を熱処理して製造されたものである。

【0011】本発明は、高容量電池を提供することができるリチウム二次電池用正極活物質に関する。本発明では電池の高容量化を達成するために、既存の高容量正極活物質を開発する代わりに、正極活物質、特に、現在Li-2次電池に最も多く用いられているLiCoO₂の利用率を高めて新たな添加剤を使用した正極活物質を開発した。

【0012】正極及び負極で電気化学反応に寄与するLi⁺の量は、電池の容量を決定する重要な要素である。つまり、容量はLiCoO₂の利用率によって左右される。一般に、LiCoO₂は充放電(4.2～2.75V領域)時に、約0.5モルのLi⁺を利用している。したがって、LiCoO₂の利用率をLiCoO₂当りLi⁺を0.5モルより高く増加させると、容量が増加することが予想できる。

【0013】本発明は、従来の正極活物質として用いら

れるリチウム化合物に添加剤化合物を添加するという簡単な方法で正極活物質の利用率を増加させた。この添加剤化合物は、單一プラトー充放電電圧カーブを示す従来の活物質、例えば、LiCoO₂とは異なって、二つのプラトー充放電電圧特性を示す。この添加剤化合物の二つのプラトーカーブの充電及び放電電圧は、LiCoO₂の相応するプラート電圧に比べて高い。添加剤化合物、例えば、本発明によって固状法で製造された挿入元素含有酸化物の低い電圧プラトーに対する全充電電圧は、約4.4Vである。上記添加剤化合物のプラトーに対する平均放電電圧は、LiCoO₂より約0.2V高い。上記添加剤化合物、つまり、挿入元素含有化合物の低い電圧プラトー容量は、全体リチウム抽出に対する化合物の理論容量の10～40%である。同一な組成であっても共沈殿法で製造された化合物は、低い電圧プラトーに対し、理論容量の10%未満の最少容量を示す。したがって、共沈殿法で製造された化合物を従来の活物質であるLiCoO₂に対する添加剤として用いる場合、電極容量を向上することができない反面、固状法で製造された添加剤化合物は電極容量を多くすることができます。

【0014】上記挿入元素含有化合物は、充電時挿入元素含有化合物全体のうち5～50%が離脱する時の電圧である充電電圧が4.0～4.6Vの充放電電圧を有する。

【0015】好ましい挿入元素含有酸化物は、リチウム含有酸化物またはナトリウム含有酸化物である。さらに好ましくは、Mn_{2-x}Ni_xO₄(MはLiまたはNaであり、xは0.1～0.9である)のようなマンガン系列化合物である。

【0016】以下、マンガン及びニッケルを含む挿入元素含有マンガン系化合物を製造するための固状法の一例を説明する。

【0017】挿入元素原料物質、マンガン原料物質、及びニッケル原料物質を混合し、これを熱処理してアルカリ金属含有酸化物を製造する。

【0018】上記挿入元素原料物質、マンガン原料物質、及びニッケル原料物質の混合比率は所望の組成によって適切に調節することができ、熱処理工程は600～4000℃で実施するのが好ましい。熱処理工程の温度が600℃未満である場合には、結晶化が完璧に起こらないため結晶性に問題がある。一方、1000℃より高い場合には、Li⁺が揮発して望ましくない物質となる可能性がある。

【0019】挿入元素原料物質としては、挿入元素を含む化合物であればいずれも用いることができる。その代表的な例として、ナトリウム原料物質とリチウム原料物質などがあり、好ましくはリチウム原料物質である。ナトリウム原料物質としては、例えば、硝酸ナトリウムまたは硫酸ナトリウムなどを用いることができる。また、

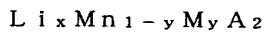
リチウム原料物質としては、例えば、水酸化リチウム、硝酸リチウム、または酢酸リチウムなどを用いることができる。

【0020】マンガン原料物質としては、例えば、酢酸マンガンまたはマンガンジオキサンなど、ニッケル原料物質としては、例えば、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル、または酢酸ニッケルなどを用いることができる。

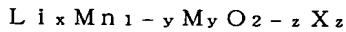
【0021】本発明のリチウム二次電池用正極活性物質は、リチエイテッド挿入化合物を99.99～70重量%、好ましくは99.99～80重量%、より好ましくは99.9～90重量%含み、挿入元素含有酸化物を0.01～30重量%、好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%含む。挿入元素含有酸化物の量が0.01重量%未満である場合には、添加による容量増加の効果がなく、30重量%を超える場合には、かえって添加する物質の影響によって放電容量が減少する。

【0022】本発明で使用可能なりチエイテッド挿入化合物としては、下記の化学式1～12からなる群より選択される化合物をそのまま、または表面処理して用いることができる。

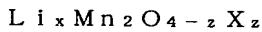
【0023】 [化学式1]



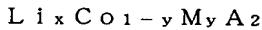
[化学式2]



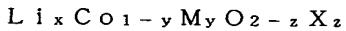
[化学式3]



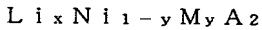
[化学式4]



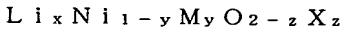
[化学式5]



[化学式6]



[化学式7]



[化学式8]



[化学式9]



[化学式10]



[化学式11]



[化学式12]



(上記式で、 $0.90 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、MはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、AはO、F、S、及びPからなる群より選択され

る元素であり、XはF、S、またはPである。)

【0024】上記表面処理された化合物は、金属酸化物でコーティングされた化合物である。この表面処理された化合物は、大韓民国特許出願第98-42956号公報に記載された方法で製造できる。この方法は、上記化合物をコーティング物質原料の有機液または水溶性液で混合して、これを熱処理する工程を含む。このコーティング物質原料は、コーティング元素、コーティング元素含有アルコキシド、コーティング元素含有塩、またはコーティング元素含有酸化物を含む。有機溶媒または水に溶解性の適当な金属の形態は、この分野の通常の知識によって選択できる。例えば、溶媒として有機溶媒を用いると、コーティング元素、コーティング元素含有アルコキシド、コーティング元素含有塩、またはコーティング元素含有酸化物をコーティング物質原料として用いることができる。また、溶媒として水を用いると、コーティング元素含有塩またはコーティング元素含有酸化物をコーティング物質原料として用いることができる。

【0025】コーティング物質原料でコーティング元素としては、有機溶媒または水に溶解できるものであればいずれも使用可能である。このような元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、またはこれらの混合物が好ましい。使用可能な有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、エーテル、メチレンクロライド、アセトン、またはメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのようなアルコールなどがある。

【0026】代表的な有機液は、コーティング元素含有アルコキシド液である。アルコキシド液は、コーティング元素をメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのようなアルコールに溶解し、これを還流して製造したり、またはメトキシド、エトキシドまたはイソプロポキシドのようなコーティング元素含有アルコキシドをアルコールに溶解して製造することができる。上記有機液または水溶性液はまた、市販のものを使用することもできる。

【0027】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【0028】(実施例1) 大韓民国特許出願第98-42956号公報に記述された方法の通り、 $LiCoO_2$ 粉末をAlイソプロポキシドでコーティング処理し、600°Cで熱処理して製造された $LiCoO_2$ 化合物99重量%、及び固状法で製造された $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 添加剤1重量%を混合した。上記 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 添加剤は、 $LiOH$ 、 MnO_2 、及び NiO_2 を、1:1.5:0.5モル比で均一に混

合して、これを800℃で熱処理して製造した。
【0029】上記混合物、ポリフッ化ビニリデンバインダー、カーボン導電剤を、94:3:3重量比にN-メチルピロリドンで混合して、正極活物質スラリーを製造した。このスラリーを利用して通常の方法で正極を製造し、負極活物質として日本カーボン社のPHS、人造黒鉛を利用して、通常の方法で負極を製造した。上記正極、負極、及び電解液として、1M LiPF₆が溶解されたエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びフルオロベンゼンの混合溶液を使用して、653450サイズの標準理論容量950mAhの角形電池を製造した。製造した電池を化成した後、0.2C充電、0.5C放電により標準容量を測定し、サイクル寿命特性と、1C過充電安全性実験を行なった。

【0030】(実施例2) 表面処理されたLiCoO₂化合物97重量%と、実施例1と同様な固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄3重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0031】(実施例3) 表面処理されたLiCoO₂化合物95重量%と、実施例1と同様な固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄5重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0032】(実施例4) 表面処理されたLiCoO₂化合物90重量%と、実施例1と同様な固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄10重量%を混合して標準理論容量930mAh電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0033】(実施例5) 表面処理されたLiCoO₂化合物80重量%と、実施例1と同様な固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄20重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0034】(実施例6) LiOH、MnO₂、及びNiO₂を、1:1.7:0.3モル比で均一に混合して、これを800℃で熱処理して製造されたLiMn_{1.7}Ni_{0.3}O₄添加剤10重量%と、表面処理されたLiCoO₂化合物90重量%を利用して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0035】(実施例7) LiOH、MnO₂、及びNiO₂を、1:1.2:0.8モル比で均一に混合して、これを800℃で熱処理して製造されたLiMn_{1.2}Ni_{0.8}O₄添加剤10重量%と、表面処理されたLiCoO₂化合物90重量%を利用して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0036】(実施例8) 表面処理されたLiCoO₂化合物99重量%と、実施例1の固状法で熱処理を900℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O

41重量%を混合して電池を製造したことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0037】(実施例9) 表面処理されたLiCoO₂正極活物質90重量%と前記実施例8の固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0038】(実施例10) 表面処理されたLiCoO₂正極活物質99重量%と、実施例1の固状法で熱処理を700℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0039】(実施例11) 表面処理されたLiCoO₂正極活物質90重量%と、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例10と同様に実施した。

【0040】(実施例12) 大韓民国特許出願第98-42956号公報に記載された方法通り、LiMn₂O₄粉末をA1イソプロポキシド溶液でコーティングして、これを300℃で熱処理して製造されたLiMn₂O₄化合物99重量%と、実施例1の固状法で熱処理を800℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0041】(実施例13) 表面処理されたLiMn₂O₄化合物90重量%と、実施例12の固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例12と同様に実施した。

【0042】(実施例14) 大韓民国特許出願第98-42956号公報に記載された方法通り、LiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂粉末をA1イソプロポキシド溶液でコーティングして、これを500℃で熱処理して製造されたLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂化合物99重量%と、実施例1の固状法で熱処理を800℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0043】(実施例15) 表面処理されたLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂化合物90重量%と、実施例1の固状法で熱処理を800℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例14と同様に実施した。

【0044】(実施例16) 大韓民国特許出願第98-42956号公報に記載された方法通り、LiNi_{0.68}Mn_{0.2}Co_{0.1}Mg_{0.01}A₁O₂粉末をA1イソプロポキシド溶液でコーティングして、これを500℃で熱処理して製造されたLiNi_{0.68}Mn_{0.2}Co_{0.1}Mg_{0.01}A₁

0.01O₂化合物99重量%と、実施例1の固状法で熱処理を800℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例1と同様に実施した。

【0045】(実施例17)表面処理されたLiNi_{0.68}Mn_{0.2}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.01}O₂化合物90重量%と、実施例1の固状法で熱処理を800℃で実施して製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、実施例16と同様に実施した。

【0046】(比較例1)正極活物質として、大韓民国特許出願第98-42956号公報の方法により、LiCoO₂粉末をAlイソプロポキシド液で表面処理して600℃で熱処理した粉末を使用し、負極活物質として(日本カーボン社のPHS)，人造黒鉛を各々使用して、900mAh容量の角形電池を製造した。この時、電解液としては、1M LiPF₆が溶解されたエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びフルオロベンゼン混合溶液(3:5:1:1体積比)を使用した。

【0047】製造された電池を化成した後、0.2C充電、0.5C放電によって標準容量を測定し、サイクル寿命特性と、1C過充電安全性実験を実施した。

【0048】(比較例2)表面処理されたLiCoO₂化合物99重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例1と同様な方法で製造した。

【0049】共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物は、MnSO₄とNiSO₄を水に溶解してMn-Niイオンが3:1の比率で含まれた水溶液を製造した。この水溶液にNH₄(OH)₂を添加してMnとNiイオンを共沈殿させてMn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)₂を製造した後、上記共沈粉末とLiOHとを混合した後、450℃で熱処理して製造した。

【0050】(比較例3)表面処理されたLiCoO₂化合物97重量%と、共沈殿法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物3重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例2と同様に実施した。

【0051】(比較例4)表面処理されたLiCoO₂化合物95重量%と、共沈殿法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物5重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例2と同様に実施した。

【0052】(比較例5)表面処理されたLiCoO₂化合物90重量%と、共沈殿法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例2と同様に実施した。

【0053】(比較例6)表面処理されたLiCoO₂化合物85重量%と、共沈殿法で製造されたLiMn

1.5Ni_{0.5}O₄化合物15重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例2と同様に実施した。

【0054】(比較例7)表面処理されたLiCoO₂化合物80重量%と、共沈殿法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物20重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例2と同様に実施した。

【0055】(比較例8)表面処理されたLiMn₂O₄化合物99重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例1と同様に実施した。表面処理されたLiMn₂O₄化合物は、大韓民国特許出願第98-42956号公報に記載された工程により、LiMn₂O₄をAlイソプロポキシド懸濁液でコーティングして、これを300℃で熱処理して製造した。

【0056】(比較例9)表面処理されたLiMn₂O₄化合物90重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例8と同様に実施した。

【0057】(比較例10)表面処理されたLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂化合物99重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例1と同様に実施した。表面処理されたLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂化合物は、大韓民国特許出願第98-42956号公報に記載された工程によって、LiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂をAlイソプロポキシド懸濁液でコーティングして、これを500℃で熱処理して製造した。

【0058】(比較例11)表面処理されたLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂化合物90重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例10と同様に実施した。

【0059】(比較例12)表面処理されたLiNi_{0.68}Mn_{0.2}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.01}O₂化合物99重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物1重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例10と同様に実施した。

【0060】(比較例13)表面処理されたLiNi_{0.68}Mn_{0.2}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.01}O₂化合物90重量%と、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄化合物10重量%を混合して電池を製造したことを除いては、比較例10と同様に実施した。

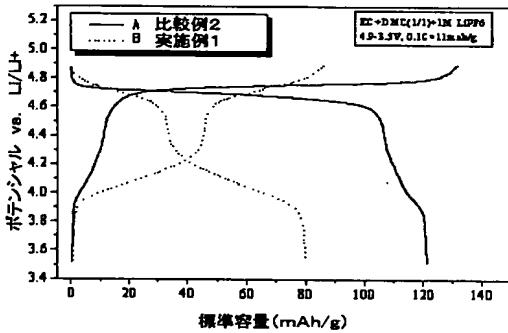
【0061】実施例1と実施例4の方法で製造された角

形電池の標準容量を測定した結果、標準理論容量は各々、950mAh, 930mAhであったが、実際容量は999mAh, 996mAhで、約50mAh及び約70mAhの容量増加があった。

【0062】参考として、添加剤の製造方法による充放電特性の差を知るために、実施例1で固状法で製造したLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(B)と、比較例2で共沈法で製造したLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(A)の0.1C充放電特性結果を、図1に示した。図1に示したように、固状法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄は充電及び放電カーブが激しい傾斜を有している。そして、充電及び放電プラトーが2つである2段充放電で、充電時約3.9Vから約4.3Vまでは急激な容量上昇が現れる。一方、共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄は、この電圧帯で容量上昇がほとんどなかった。本実施例で使用した共沈法LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄は、まず、Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)₂組成の共沈粉末(co-precipitation)を製造した後、これにLiOHを混合して均一に混合し、これを熱処理して製造されたものである。

【0063】また、添加剤組成による充放電特性変化を知るために、多様な組成のLiMn_{2-x}Ni_xO₄及びLiCoO₂の充放電特性を測定して、その結果を図2に示した。図2で、aはLiMn_{1.7}Ni_{0.3}O₄(実施例6), bはLiMn_{1.2}Ni_{0.8}O₄(実施例7), cはLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(実施例1), dはLiCoO₂の充放電特性を示す。図2から分かるように、LiMn_{2-x}Ni_xO₄は、LiCoO₂とは顕著に異なる充放電特性を示して

【図1】



いる。また、LiMn_{2-x}Ni_xO₄系列化合物の中でも、MnとNiの組成比によって少しずつ異なる充放電特性を示すことが分かる。

【0064】図3は、本発明の実施例1と比較例1によって製造された角形電池の標準容量を示したグラフであり、図4は、実施例4と比較例5によって製造された角形電池の標準容量を示したグラフである。図3及び図4の結果を見ると、実施例1は約999mAh、実施例4は約996mAhの容量を示すのに対し、比較例2は約900mAh、比較例5は約910mAhの容量を示すので、実施例1及び4が、比較例1及び5より非常に高い容量を示すことが分かる。

【0065】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用正極活物質によれば、高容量の電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

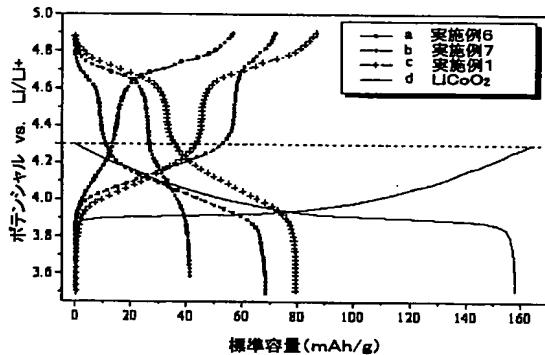
【図1】本発明の固状法で製造したLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(B)と、従来の共沈法で製造されたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(A)の充放電特性を示したグラフである。

【図2】本発明の固状法で製造されたLiMn_{1.7}Ni_{0.3}O₄(a), LiMn_{1.2}Ni_{0.8}O₄(b), LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(c), 及びLiCoO₂(d)の充放電特性を示したグラフである。

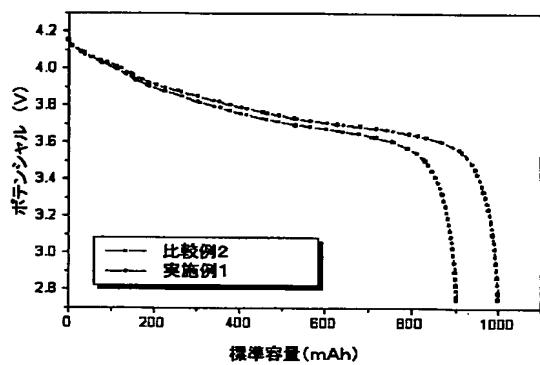
【図3】本発明の実施例1と、比較例2の方法で製造された角形電池の標準容量を示したグラフである。

【図4】本発明の実施例4と、比較例5の方法で製造された角形電池の標準容量を示したグラフである。

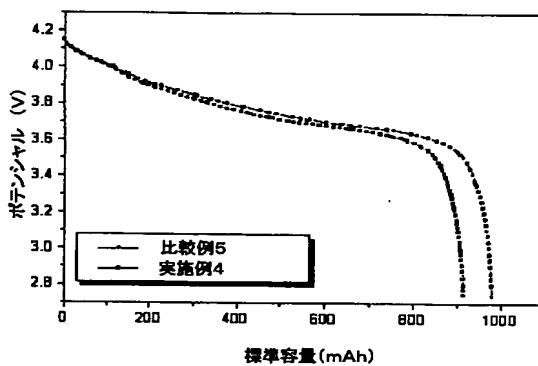
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 金 庚鎮

大韓民国忠清南道天安市新芳洞874番地
ソンジアパート208-1202号

(72) 発明者 宣 熙英

大韓民国忠清南道天安市聖城洞508番地

F ターム (参考) 4G048 AA04 AB04 AB06 AC06 AD06
AE05
5H029 AJ03 AK03 AK19 AL07 AM02
AM04 AM05 AM07 EJ04 EJ12
HJ01 HJ02 HJ18
5H050 AA08 BA17 CA08 CA09 CB08
EA08 EA24 HA01 HA02 HA18